

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 6月21日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-182145

[ST.10/C]:

[JP 2002-182145]

出 願 人

Applicant(s):

日鉱金属株式会社

2003年 5月13日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3035498

【書類名】 特許願

【整理番号】 F14-0301

【提出日】 平成14年 6月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C22F 01/08

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県 高座郡 寒川町 倉見三番地 日鉱金属株式会社 倉見工場内

 【氏名】 泉 千尋

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県 高座郡 寒川町 倉見三番地 日鉱金属株式会社 倉見工場内

 【氏名】 波多野 隆紹

【特許出願人】

 【識別番号】 397027134

 【氏名又は名称】 日鉱金属株式会社

 【代表者】 大木 和雄

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 035530

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 曲げ性に優れた銅合金およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1. 0～4. 5 質量%の T i を含有し、残部が C u および不可避的不純物からなり、且つ合金中に析出している C u と T i の金属間化合物の直径が $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、且つ合金中に析出している 0. 2～3 μm の大きさの C u と T i の金属間化合物の個数が圧延方向に直角な断面で $1000\text{ }\mu\text{m}^2$ あたり平均で 700 個以下であり、且つ圧延方向に直角な断面の平均結晶粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする強度および曲げ加工性に優れたチタン銅。

【請求項 2】 鑄塊の熱間圧延、冷間圧延、溶体化処理、冷間圧延、時効処理を順次行なうチタン銅の製造方法において、鑄塊を 850°C 以上 950°C 以下の温度で 30 分以上加熱した後、熱間圧延終了温度を 700°C 以上で熱間圧延を行い、溶体化処理において、C u 中の T i の溶解度が含有する T i 濃度と等しくなる温度 $T^{\circ}\text{C}$ に対し、 $(T-50)^{\circ}\text{C}$ 以上、 $(T+10)^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲で焼鈍した後、冷却速度 $100^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上で冷却することを特徴とする請求項 1 に記載の強度および曲げ加工性に優れたチタン銅の製造方法。

【請求項 3】 溶体化処理と時効の間の冷間圧延において、加工度を 50 % 以下とすることを特徴とする請求項 1～2 に記載の強度および曲げ加工性に優れたチタン銅。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は強度に優れ、良好な曲げ性を有する銅合金およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

端子、コネクタなどに使用される銅合金は、製品の基本特性として強度および電気伝導性が高いことが要求される。また、近年の電子機器製品の小型化に伴ない、その電子部品の小型化、薄肉化も著しく、端子、コネクタなどの金属部

材も過酷でかつ複雑な曲げ加工が行なわれるため、曲げ加工性が良好な材料が望まれている。

高強度の銅合金として、近年、時効硬化型の銅合金の使用量が増加している。溶体化処理された過飽和固溶体を時効処理することにより微細な析出物が均一に分散し、合金の強度が高くなる。時効硬化型銅合金の中でもTiを含有する銅合金（以下、チタン銅）は、高い機械的強度と優れた加工性を有するため、電子機器の各種端子、コネクタとして広く使用されている。

【 0 0 0 3 】

チタン銅と同じく高強度銅合金としてベリリウム銅も製造されているが、ベリリウム化合物が毒性を有すること、また製造工程が複雑でありコストが高いといった問題点があり、高い強度と良好な曲げ性を有するチタン銅に対する需要が高まってきている。

チタン銅は、時効処理で銅マトリックス中にCu-Ti系の金属間化合物を析出させることにより高い強度を得ることができる銅合金である。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとしている課題】

しかしながら、チタン銅が高い強度を得ることに寄与するのは、微細な析出物であり、粗大な析出物は強度の向上には寄与しない。むしろ、材料を曲げ加工した際の割れの起点になり、材料の曲げ性を低下させるといった弊害をおこす可能性がある。

時効処理前の溶体化処理温度を高く設定すると、粗大な析出物は見られないが、結晶粒が大きくなってしまい、近年要求される品質のより高い強度に対しては不十分になりつつある。

【 0 0 0 5 】

一方、溶体化処理の温度を低くする設定すると結晶粒は微細化するものの、粗大な析出物がマトリックス中に残存し、材料を曲げ加工した際の割れの起点になり、材料の曲げ性を低下させるといった弊害になりうる。

【 0 0 0 6 】

また、粗大な析出物の発生については時効処理前の溶体化処理の条件ばかりで

はなく、熱間圧延時の条件においても残存する可能性がある。

本発明は上述した問題解決のためになされたもので、強度に優れ、良好な曲げ性を有するチタン銅を提供することを目的としている。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等はチタン銅製造時の熱間圧延および溶体化処理の熱処理条件を適正化し、強度に寄与しない粗大な析出物を制御することにより、チタン銅の強度および曲げ性を改善することを見出した。

【 0 0 0 8 】

つまり

(1) 1. 0～4. 5質量%のTiを含有し、残部がCuおよび不可避的不純物からなり、且つ合金中に析出しているCuとTiの金属間化合物の直径が $3\mu\text{m}$ 以下であり、且つ、合金中に析出している $0.2\sim3\mu\text{m}$ の大きさのCuとTiの金属間化合物の個数が圧延方向に直角な断面で $1000\mu\text{m}^2$ あたり平均で700個以下であり、且つ圧延方向に直角な断面の平均結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする強度および曲げ加工性に優れたチタン銅。

【 0 0 0 9 】

(2) 鑄塊の熱間圧延、冷間圧延、溶体化処理、冷間圧延、時効処理を順次行なうチタン銅の製造方法において、鑄塊を 850°C 以上 950°C 以下の温度で30分以上加熱した後、熱間圧延終了温度を 700°C 以上で熱間圧延を行い、溶体化処理において、Cu中のTiの溶解度が含有するTi濃度と等しくなる温度 $T^{\circ}\text{C}$ に対し、 $(T-50)^{\circ}\text{C}$ 以上、 $(T+10)^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲で焼鈍した後、冷却速度 $100^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上で冷却することを特徴とする請求項1に記載の強度および曲げ加工性に優れたチタン銅の製造方法。

【 0 0 1 0 】

(3) 溶体化処理と時効の間の冷間圧延において、加工度を50%以下とすることを特徴とする(1)～(2)に記載の強度および曲げ加工性に優れたチタン銅。

【 0 0 1 1 】

なお、用いるCu-Ti状態図は図1に示す「P. R. Subramanian, D. J. Chakrabarti and D. E. Laughlin: Phase Diagrams of Binary Copper Alloys, ASM International, 447-460 (1994)」である。

また、Cu中のTiの溶解度が含有するTi濃度と等しくなる温度T℃は図1に示すように固溶度曲線上の温度で、例えばTi濃度が2.6質量%の場合、T℃は755℃である。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の詳細を以下に述べる。

(1) Ti濃度

チタンにはチタン銅合金を時効処理した際にスピノーダル分解を起こして、母材中に濃度の変調構造を生成し、これにより非常に高い強度を確保する作用がある。チタン濃度が1.0質量%未満では時効による材料の強化は望めない。また、チタン濃度が4.5質量%を超えると時効の際に結晶粒界に析出物が発生しやすくなるため、逆に強度が低下したり、材料を曲げ加工した場合に粒界割れを起こしやすくなる。そのため、チタン濃度は1.0～4.5質量%とすることが望ましい。なお、チタンに加えて総量で1.0質量%以下のクロム、ジルコニウム、ニッケル、鉄などを添加しても同様の効果を期待することができる。

【0013】

(2) 合金中に析出しているCuとTiの金属間化合物

チタン銅ではマトリックス中にCuとTiの金属間化合物を析出させ高い強度を得るが、強度に寄与するCuとTiの金属間化合物は直径が0.2μm未満の微細なものである。直径が0.2μm以上の金属間化合物は強度に寄与しないだけでなく、材料を曲げ変形させた際、割れの起点となる。特に直径が3μmを超える大きさの金属間化合物は、曲げ性の劣化が顕著であり、金属間化合物の直径は3μm以下とする必要がある。また、0.2～3μmの大きさの金属間化合物であっても、圧延方向に平行な断面で1000μm²あたり平均で700個を超

えると曲げ性に影響を与えることを見出した。従って、合金中に析出しているCuとTiの金属間化合物の直径が $3\mu\text{m}$ 以下であり、且つ $0.2\sim 3\mu\text{m}$ の大きさのCuとTiの金属間化合物の個数が圧延方向に直角な断面で $1000\mu\text{m}^2$ あたり平均で700個以下とする。なお、CuとTiの金属間化合物の組成は $\text{Cu}_3\sim_4\text{Ti}$ である。

【0014】

(3) 結晶粒径

結晶粒は材料の強度や曲げ性に大きく影響を及ぼす。結晶粒径が $10\mu\text{m}$ を超えると所望の強度が得られない。また、材料を曲げ加工した際に材料表面に肌荒れが生じやすくなる。従って、結晶粒径は $10\mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。ここで結晶粒径の測定は、圧延方向に直角な断面の組織を、エッチング（水（ 100mL ）- FeCl_3 （ 5g ）- HCl （ 10mL ））により現出させ、切断法（JIS H 0501）に準じて行なうものとする。

【0015】

(4) 製造方法

本発明のチタン銅の製造においては、鑄塊の熱間圧延、冷間圧延、溶体化処理、冷間圧延、時効処理を順次行なう。また、最初の冷間圧延終了後に再結晶を目的とした焼鈍を行い、その後冷間圧延してから溶体化処理することも可能である。以下に、製造方法を示す。

【0016】

①熱間圧延

通常、鑄塊の製造は半連続鑄造で行なわれる。鑄造時の凝固過程においてCu-Ti系の粗大な金属間化合物が生成することがある。粗大な金属間化合物は 850°C 以上の温度で30分以上加熱した後に熱間圧延を行い、終了温度を 700°C 以上とすることでマトリックス中に固溶される。

しかし、熱間圧延前の加熱温度が 950°C を超えると材料表面に強固な酸化スケールが発生し、圧延時の割れの原因や、酸化スケール除去による歩留まりの低下を招く。従って、熱間圧延時の加熱温度は 850°C 以上 950°C 以下とする。

【0017】

②溶体化処理

溶体化処理で、均一なCuとTiの金属間化合物をえるためには、図1に示す固溶度線以上の温度、具体的にはCu中のTiの溶解度が含有するTi濃度と等しくなる温度以上で行なうのが通例である。ただし、焼鈍温度が高いと結晶粒が成長してしまい、十分な強度、良好な曲げ性が得られない。本発明で結晶粒径を $10\mu\text{m}$ 以下とするためには、Cu中のTiの溶解度が含有するTi濃度と等しくなる温度 $T^{\circ}\text{C}$ に対し、 $(T+10)^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲で焼鈍する必要がある。また、溶体化処理温度が $(T-50)^{\circ}\text{C}$ 未満では、Cu中にTiが固溶せず、CuとTiの金属間化合物の個数が本発明の範囲から外れてしまう。従って、溶体化処理は $(T-50)^{\circ}\text{C}$ 以上、 $(T+10)^{\circ}\text{C}$ 以下で行なうこととする。

また、焼鈍後の材料冷却速度が $100^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 未満では、結晶粒界に金属間化合物が析出し、材料に曲げ応力を加えたとき粒界割れの原因となるため溶体化処理時の冷却速度は $100^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上としなければならない。このときの冷却方法は特に限定しない。

【0018】

③冷間圧延

溶体化処理後の冷間圧延において、加工度が50%を超えると材料の加工硬化が著しく、また圧延による集合組織が発達し、圧延と直角方向の曲げ性が著しく劣化するため、溶体化処理後の冷間圧延での加工度は50%以下とすることが望ましい。その後の時効処理では所望の強度、導電率を得るために行なうが、本発明の銅合金では $300\sim 600^{\circ}\text{C}$ で行なうことが適切である。

【0019】

【実施例】

電気銅または無酸素銅を原料として、高周波真空溶解炉にて表1に示す各種組成のインゴット（厚さ 20mm ）を鑄造した。次に、このインゴットを表1に記載の温度で厚さ 8mm まで熱間圧延を行い、表面の酸化スケールを面削した後、冷間圧延により厚さ 0.43mm の板とした。その後の溶体化処理では、各組成において表1に示す温度で30秒焼鈍した後、表1に示す冷却速度で室温まで冷却した。

その後、加工度 3 0 % で冷間圧延した後（厚さ 0 . 3 m m）、各供試材について最高の強度が得られる条件で時効処理した。ここで表中の実施例 N o . 9 については、材料の曲げ性に対する加工度の影響をみるため、最終加工度を 6 0 % とした。

【 0 0 2 0 】

このようにして得られた各合金について、諸特性の評価を行なった。強度については引張り試験機を用いて引張り強さを測定した（J I S Z 2 2 4 1）。曲げ性の評価は、W 曲げ試験（J I S H 3 1 3 0）に準拠し、曲げ半径／板厚 = 2 の条件で行なった。曲げ後の供試材表面の曲げ凸部を光学顕微鏡で観察し、割れが生じないものは○、顕著なシワが生じたものは△、割れが生じたものを×とした。

【 0 0 2 1 】

結晶粒径の測定は、圧延方向に直角な断面の組織を、エッチング（水（1 0 0 m L） - FeCl_3 （5 g） - HCl （1 0 m L））により現出させ、切断法（J I S H 0 5 0 1）に準じて行った。合金中に析出している C u と T i の金属間化合物の観察においては、材料の圧延方向に直角な断面を # 1 5 0 の耐水研磨紙で研磨した後、粒径 4 0 n m のコロイダルシリカを混濁した仕上げ用研磨剤で鏡面研磨した後、試料をカーボン蒸着し F E - S E M（日本エフイー・アイ株式会社製、X L 3 0 S F E G）を用いて反射電子像を観察した。観察視野は 1 0 0 0 μm^2 であり、各合金につき視野を変えて 5 箇所観察した。表 1 の金属間化合物の大きさについては、観察視野において C u と T i の金属間化合物を含む最小円の直径を実測して求め、大きさが 3 μm を超えるものが存在するものについて評価×とした。また、金属間化合物の個数は、5 箇所の観察視野での C u と T i の金属間化合物の個数を平均したものである。

【 0 0 2 2 】

【表 1】

	No.	Ti濃度 (mass%)	熱間圧延 前加熱温度 (°C)	熱間圧延 終了温度 (°C)	状態図の 温度 (°C)	溶体化処 理時焼鈍 温度 (°C)	溶体化処 理時冷却 速度 (°C/s)	加工度 (%)	引張り強 さ(MPa)	曲げ加工 性	結晶粒径 (μm)	析出物の 直径 ($\leq 3\mu\text{m}$)	析出物の 個数 (≤ 700)
本 発 明 例	1	1.1	860	750	640	650	120	30	915	○	4	○	7
	2	2.8	875	740	767	750	200	30	989	○	2	○	362
	3	4.1	850	700	834	835	120	30	1054	○	8	○	264
	4	3.8	900	770	820	817	100	30	1034	○	5	○	378
	5	1.8	855	710	701	700	115	30	936	○	4	○	49
	6	4.5	870	740	852	820	150	30	1096	○	3	○	546
	7	3.4	880	730	800	805	105	30	1004	○	6	○	330
	8	2.6	860	725	755	750	180	30	954	○	5	○	309
	9	2.6	860	725	755	750	180	60	1001	△	4	○	314
比 較 例	1	0.8	850	710	606	610	110	30	830	○	5	○	5
	2	0.5	880	730	560	565	130	30	815	○	5	○	5
	3	5	870	730	874	850	100	30	879	×	3	○	1583
	4	4.8	890	750	866	840	170	30	868	×	3	○	894
	5	2.8	830	710	767	760	150	30	913	×	4	×	659
	6	3.1	850	675	784	790	120	30	940	×	6	×	1177
	7	3.4	875	730	800	810	80	30	926	×	4	×	1428
	8	2.6	860	725	755	700	180	30	932	×	1	×	1219
	9	2.6	860	725	755	800	180	30	870	○	35	○	43

【0023】

表1からわかるように、本発明例は優れた強度および曲げ性を有している。また発明例No. 9は、発明例No. 8と比べ成分、熱間圧延前の材料加熱温度、熱間圧延終了温度、溶体化処理時の焼鈍温度、および溶体化処理後の冷却速度が同じであり、加工度が請求項3で規定する範囲を外れたものであるが、本発明例No. 8よりも引張り強さは高い値を示すものの、曲げ性はやや劣っている。

【0024】

一方、比較例No. 1～2は請求項1記載のTi濃度より低いため、強度が充分でない。また、請求項1記載のTi濃度の上限を超えている比較例No. 3～4では、粒界にCuとTiの金属間化合物が析出したため強度は劣る。また、直径が $3\mu\text{m}$ 以上の粗大な金属間化合物は存在しなかったが、直径 $0.2\sim 3\mu\text{m}$ の金属間化合物の個数が請求項1記載の範囲を超えたため曲げ性が劣っている。

【0025】

比較例No. 5は請求項2に記載の熱間圧延前の材料加熱温度より低いため、比較例No. 6は請求項2に記載の熱間圧延終了温度より低いため、比較例No. 7は請求項2に記載の溶体化処理後の冷却速度より遅いため、直径が $3\mu\text{m}$ 以上の粗大な金属間化合物が存在した。さらに比較例No. 6、No. 7では直径が $0.2\sim 3\mu\text{m}$ の金属間化合物の個数が700個以上であるため、曲げ性が劣っ

ている。

【0026】

また、比較例N o. 8、9は発明例N o. 8と比べ成分、熱間圧延前の材料加熱温度、熱間圧延終了温度、溶体化処理後の冷却速度および最終加工度が同じであり、溶体化処理時の焼鈍温度が本発明の請求項2の範囲から外れた例である。

比較例N o. 8は溶体化処理温度が低く、溶体化処理時にT i が完全に固溶しなかったため、直径が3 μ m以上の粗大な金属間化合物が存在し、直径0.2～3 μ mの金属間化合物の個数も700個以上となり、曲げ性が劣っている。さらに金属間化合物が材料引張り時の破断の起点となったため、本発明例N o. 8に比べ引張り強さが劣っている。

比較例N o. 9は溶体化処理温度が高く、結晶粒径が成長し、発明例N o. 8に比べ引張り強さが劣っている。

【0027】

【発明の効果】

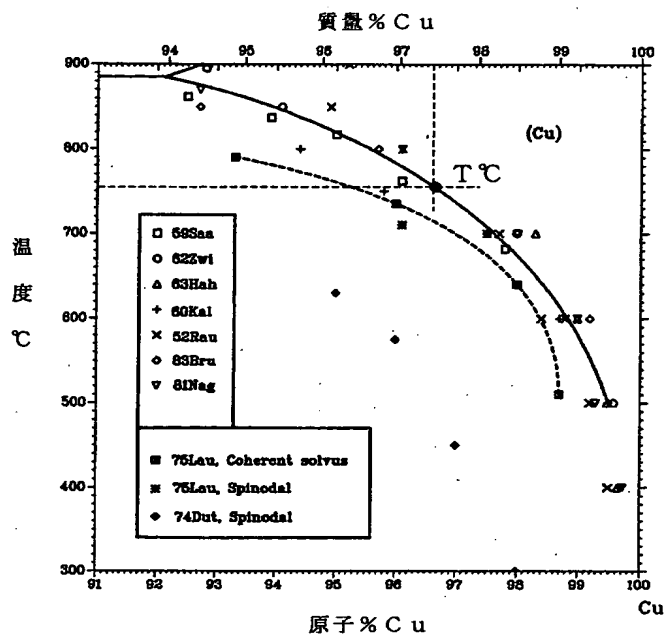
以上の説明で明らかなように、この発明によれば、チタン銅製造時の熱間圧延および溶体化処理の熱処理条件を適正化し、強度に寄与しない粗大な析出物を制御することにより、チタン銅の強度および曲げ性を改善するし、電子機器の小型化、薄肉化に対応できる、強度および曲げ性に優れた銅合金を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】Cu-Ti系の状態図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】強度に優れ、良好な曲げ性を有するチタン銅を提供することを目的としている。

【解決手段】1. 0～4.5質量%のTiを含有し、残部がCuおよび不可避免的不純物からなり、且つ合金中に析出しているCuとTiの金属間化合物の直径が3μm以下であり、且つ合金中に析出している0.2～3μmの大きさのCuとTiの金属間化合物の個数が圧延方向に平行な断面で1000μm²あたり平均で700個以下であり、且つ結晶粒径が10μm以下であることを特徴とする強度および曲げ加工性に優れたチタン銅。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 9 7 0 2 7 1 3 4]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 5 月 2 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区虎ノ門二丁目 1 0 番 1 号

氏 名 日鉱金属株式会社